

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6863092号
(P6863092)

(45) 発行日 令和3年4月21日 (2021.4.21)

(24) 登録日 令和3年4月5日 (2021.4.5)

(51) Int. Cl.	F I	
C O 1 B 32/26 (2017.01)	C O 1 B 32/26	
B 2 3 B 27/14 (2006.01)	B 2 3 B 27/14	B
B 2 3 B 27/20 (2006.01)	B 2 3 B 27/20	
B 2 3 C 5/16 (2006.01)	B 2 3 C 5/16	
B 2 4 D 3/00 (2006.01)	B 2 4 D 3/00	3 3 O D
請求項の数 28 (全 31 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2017-109154 (P2017-109154)	(73) 特許権者	000002130
(22) 出願日	平成29年6月1日 (2017.6.1)		住友電気工業株式会社
(65) 公開番号	特開2018-203559 (P2018-203559A)		大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
(43) 公開日	平成30年12月27日 (2018.12.27)	(74) 代理人	110001195
審査請求日	令和1年12月23日 (2019.12.23)		特許業務法人深見特許事務所
		(72) 発明者	池田 和寛
			兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友
			電気工業株式会社 伊丹製作所内
		(72) 発明者	山本 佳津子
			兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友
			電気工業株式会社 伊丹製作所内
		(72) 発明者	角谷 均
			兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友
			電気工業株式会社 伊丹製作所内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 多結晶ダイヤモンドおよびその製造方法、スクライプツール、スクライプホイール、ドレッサー、回転工具、ウォータージェット用オリフィス、伸線ダイス、切削工具、電極ならびに多結晶ダ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ダイヤモンド単相を基本組成とする多結晶ダイヤモンドであって、
 前記多結晶ダイヤモンドは、複数の結晶粒により構成され、
 前記多結晶ダイヤモンドは、ホウ素と、窒素と、窒素化合物と、ケイ素とを含むとともに、残部が炭素および微量不純物であり、
 前記ホウ素は、前記結晶粒中に原子レベルで分散し、かつ全体の90原子%以上が孤立置換型として存在し、
 前記窒素、前記窒素化合物および前記ケイ素は、前記結晶粒中に孤立置換型または侵入型として存在し、
 前記窒素化合物は、窒化ホウ素および窒化ケイ素の両方またはいずれか一方であり、
 前記結晶粒は、その粒径が500nm以下であり、
 前記多結晶ダイヤモンドは、その表面が保護膜で被覆され、
 前記保護膜は、酸化ケイ素、窒化ケイ素および窒化ホウ素からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む、多結晶ダイヤモンド。

【請求項2】

前記ホウ素は、全体の99原子%以上が孤立置換型として前記結晶粒中に存在する、請求項1に記載の多結晶ダイヤモンド。

【請求項3】

前記ホウ素は、その原子濃度が $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 以下である、請

求項 1 または請求項 2 に記載の多結晶ダイヤモンド。

【請求項 4】

前記窒素および前記窒素化合物中の窒素は、その両者の合計濃度が前記多結晶ダイヤモンド中の原子濃度として $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下である、請求項 1 から請求項 3 のいずれか 1 項に記載の多結晶ダイヤモンド。

【請求項 5】

前記ケイ素は、その原子濃度が $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下である、請求項 1 から請求項 4 のいずれか 1 項に記載の多結晶ダイヤモンド。

【請求項 6】

前記保護膜は、前記結晶粒中から析出した析出物を含み、

前記析出物は、酸化ケイ素、窒化ケイ素、窒化ホウ素および酸化ホウ素からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含む、請求項 1 から請求項 5 のいずれか 1 項に記載の多結晶ダイヤモンド。

【請求項 7】

前記保護膜は、その平均膜厚が 1 nm 以上 1000 nm 以下である、請求項 1 から請求項 6 のいずれか 1 項に記載の多結晶ダイヤモンド。

【請求項 8】

炭素と、ホウ素と、窒素と、窒素化合物と、ケイ素とを含む黒鉛をポリイミドの熱分解により準備する第 1 工程と、

前記黒鉛を不活性ガス雰囲気下で容器へ充填する第 2 工程と、

前記容器内で、前記黒鉛を加圧熱処理によりダイヤモンドに変換する第 3 工程とを含み、

前記ホウ素は、前記黒鉛の結晶粒中に原子レベルで分散し、かつ全体の 90 原子% 以上が孤立置換型として存在し、

前記窒素化合物は、窒化ホウ素および窒化ケイ素の両方またはいずれか一方である、多結晶ダイヤモンドの製造方法。

【請求項 9】

前記第 1 工程は、ポリイミドを準備する工程を含む、請求項 8 に記載の多結晶ダイヤモンドの製造方法。

【請求項 10】

前記第 1 工程は、前記ポリイミドを準備する工程の後、前記ポリイミドを成形し、かつ $800 \sim 2500^\circ\text{C}$ で熱分解することにより前記黒鉛を準備する工程である、請求項 9 に記載の多結晶ダイヤモンドの製造方法。

【請求項 11】

前記ポリイミドを準備する工程は、テトラカルボン酸二無水物と、ジアミンと、プロペニルボロン酸、ジメチルアミノボランおよびトリスジメチルアミノボランからなる群より選ばれる 1 種と、トリス（ジメチルアミノ）シランとを有機溶媒中で混合して混合物を得る工程と、

前記混合物を $70 \sim 90^\circ\text{C}$ で反応させて反応物を得る工程と、

前記反応物を 200°C 以上で加熱し、かつ前記反応物に対してイミド化および脱水を行なうことにより、前記ポリイミドを得る工程とを含む、請求項 9 または請求項 10 に記載の多結晶ダイヤモンドの製造方法。

【請求項 12】

前記ポリイミドを準備する工程は、前記混合物を得た後、前記反応物を得る前に、グラフェンを添加する工程を含む、請求項 11 に記載の多結晶ダイヤモンドの製造方法。

【請求項 13】

前記多結晶ダイヤモンドの製造方法は、前記第 1 工程の後であって、前記第 2 工程の前に行なう第 4 工程をさらに含み、

前記第 4 工程は、A 工程と B 工程と C 工程とをこの順に複数回繰り返す工程であり、

前記 A 工程は、前記黒鉛を粉碎体に粉碎する工程であり、

10

20

30

40

50

前記B工程は、前記粉砕体を成形体に成形する工程であり、

前記C工程は、前記成形体を1500～1800℃で熱分解することにより、前記黒鉛を再度準備する工程である、請求項8から請求項12のいずれか1項に記載の多結晶ダイヤモンドの製造方法。

【請求項14】

前記第3工程は、加圧熱装置内で、前記黒鉛に直接加圧熱処理を行なう、請求項8から請求項13のいずれか1項に記載の多結晶ダイヤモンドの製造方法。

【請求項15】

前記加圧熱処理は、6GPa以上かつ1200℃以上の条件で行なわれる、請求項8から請求項14のいずれか1項に記載の多結晶ダイヤモンドの製造方法。

10

【請求項16】

前記加圧熱処理は、8GPa以上30GPa以下かつ1500℃以上2300℃以下の条件で行なわれる、請求項8から請求項15のいずれか1項に記載の多結晶ダイヤモンドの製造方法。

【請求項17】

請求項1から請求項7のいずれか1項に記載の多結晶ダイヤモンドを用いて形成されたスクライプツール。

【請求項18】

請求項1から請求項7のいずれか1項に記載の多結晶ダイヤモンドを用いて形成されたスクライプホイール。

20

【請求項19】

請求項1から請求項7のいずれか1項に記載の多結晶ダイヤモンドを用いて形成されたドレッサー。

【請求項20】

請求項1から請求項7のいずれか1項に記載の多結晶ダイヤモンドを用いて形成された回転工具。

【請求項21】

請求項1から請求項7のいずれか1項に記載の多結晶ダイヤモンドを用いて形成されたウォータージェット用オリフィス。

【請求項22】

30

請求項1から請求項7のいずれか1項に記載の多結晶ダイヤモンドを用いて形成された伸線ダイス。

【請求項23】

請求項1から請求項7のいずれか1項に記載の多結晶ダイヤモンドを用いて形成された切削工具。

【請求項24】

請求項1から請求項7のいずれか1項に記載の多結晶ダイヤモンドを用いて形成された電極。

【請求項25】

請求項1から請求項7のいずれか1項に記載の多結晶ダイヤモンドを用いて対象物を加工する、加工方法。

40

【請求項26】

前記対象物は、絶縁体である、請求項25に記載の加工方法。

【請求項27】

前記絶縁体は、100kΩ・cm以上の抵抗率を有する、請求項26に記載の加工方法。

【請求項28】

ダイヤモンド単相を基本組成とする多結晶ダイヤモンドであって、

前記多結晶ダイヤモンドは、複数の結晶粒により構成され、

前記多結晶ダイヤモンドは、ホウ素と、窒素と、窒素化合物と、ケイ素とを含むとともに

50

に、残部が炭素および微量不純物であり、

前記ホウ素は、前記結晶粒中に原子レベルで分散し、かつその99原子%以上が孤立置換型として存在し、

前記窒素、前記窒素化合物および前記ケイ素は、前記結晶粒中に孤立置換型または侵入型として存在し、

前記窒素化合物は、窒化ホウ素および窒化ケイ素の両方またはいずれか一方であり、

前記結晶粒は、その粒径が500nm以下であり、

前記多結晶ダイヤモンドは、その表面が保護膜で被覆され、

前記ホウ素は、その原子濃度が $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 以下であり、

前記窒素および前記窒素化合物中の窒素は、前記多結晶ダイヤモンド中の原子濃度の和が $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下であり、

前記ケイ素は、その原子濃度が $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下であり、

前記保護膜は、酸化ケイ素、窒化ケイ素および窒化ホウ素からなる群より選ばれる少なくとも1種を含み、かつ前記結晶粒中から析出した析出物を含み、前記析出物は、酸化ケイ素、窒化ケイ素、窒化ホウ素および酸化ホウ素からなる群より選ばれる少なくとも1種を含み、

前記保護膜は、その平均膜厚が1nm以上1000nm以下である、多結晶ダイヤモンド。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、多結晶ダイヤモンドおよびその製造方法に関する。本発明にかかる多結晶ダイヤモンドは、スクライプツール、スクライプホイール、ドレッサー、回転工具、ウォータージェット用オリフィス、伸線ダイス、切削工具、電極などに好適に用いられる。さらに本発明は、多結晶ダイヤモンドを用いた加工方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、ナノ多結晶ダイヤモンド（以下、「NPD」と記す場合がある）が、天然の単結晶ダイヤモンドを超える等方的な硬さを有することが明らかになってきた。このような素材にホウ素化合物を添加することにより導電性を付与したナノ多結晶ダイヤモンドが開発されている。さらに、ホウ素を原子置換型でダイヤモンド結晶粒中に含ませることにより、ダイヤモンド構造に基づいた半導体特性を示すナノ多結晶ダイヤモンドが開発されている。

【0003】

たとえば、特開2012-106925号公報（特許文献1）では、ホウ素化合物を不純物として含み、大気中で加熱することにより表面に酸化ホウ素の保護膜を形成させ、耐酸化性を高めたダイヤモンド多結晶体が提案されている。特開2013-028500号公報（特許文献2）では、周期律表の第3族元素が原子置換型でダイヤモンド結晶粒中に含まれることにより、ホウ素化合物を含まずにp型の導電性を具備させたナノ多結晶ダイヤモンドが提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2012-106925号公報

【特許文献2】特開2013-028500号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、特許文献1に開示のダイヤモンド多結晶体は、ホウ素化合物がダイヤモンドの結晶格子に含まれていないので硬度が低下し、かつホウ素化合物とダイヤモンドと

10

20

30

40

50

の熱膨張率が異なるために高温でクラックが発生する傾向があり、これらの点で改善の余地があった。特許文献2に開示のナノ多結晶ダイヤモンドは、酸素を含むセラミックス、樹脂などの被削材を加工する場合に酸化されてしまうため、耐酸化性において改善の余地があった。

【0006】

さらに、従来のナノ多結晶ダイヤモンドは、絶縁性の被削材を加工する場合に被削材との間にトライボプラズマが発生し、NPDおよび被削材がともに損耗してしまう傾向があった。さらに酸化ホウ素の保護膜は水溶性であるので、水溶液系の切削液を用いる場合に保護効果を発揮させることができなかった。したがって、硬度の低下およびクラックの発生を抑制しつつ、トライボプラズマの発生を抑制することができ、非水溶性の保護膜を形成したナノ多結晶ダイヤモンドが求められている。

10

【0007】

本発明は、上記実情に鑑み提案され、トライボプラズマの発生を抑制しつつ、非水溶性の保護膜を形成した多結晶ダイヤモンドおよびその製造方法、多結晶ダイヤモンドを用いて形成されたスクライプツール、スクライプホイール、ドレッサー、回転工具、ウォータージェット用オリフィス、伸線ダイス、切削工具および電極、ならびに上記多結晶ダイヤモンドを用いた加工方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の一態様にかかる多結晶ダイヤモンドは、ダイヤモンド単相を基本組成とする多結晶ダイヤモンドであって、上記多結晶ダイヤモンドは、複数の結晶粒により構成され、上記多結晶ダイヤモンドは、ホウ素と、窒素と、窒素化合物と、ケイ素とを含むとともに、残部が炭素および微量不純物であり、上記ホウ素は、上記結晶粒中に原子レベルで分散し、かつ全体の90原子%以上が孤立置換型として存在し、上記窒素、上記窒素化合物および上記ケイ素は、上記結晶粒中に孤立置換型または侵入型として存在し、上記窒素化合物は、窒化ホウ素および窒化ケイ素の両方またはいずれか一方であり、上記結晶粒は、その粒径が500nm以下であり、上記多結晶ダイヤモンドは、その表面が保護膜で被覆されている。

20

【0009】

本発明の一態様にかかる多結晶ダイヤモンドの製造方法は、炭素と、ホウ素と、窒素と、窒素化合物と、ケイ素とを含む黒鉛をポリイミドの熱分解により準備する第1工程と、上記黒鉛を不活性ガス雰囲気下で容器へ充填する第2工程と、上記容器内で、上記黒鉛を加圧熱処理によりダイヤモンドに変換する第3工程とを含み、上記ホウ素は、上記黒鉛の結晶粒中に原子レベルで分散し、かつ全体の90原子%以上が孤立置換型として存在し、上記窒素化合物は、窒化ホウ素および窒化ケイ素の両方またはいずれか一方である。

30

【発明の効果】

【0010】

上記によれば、トライボプラズマを抑制しつつ、非水溶性の保護膜を形成した多結晶ダイヤモンドおよびその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

40

【0011】

【図1】図1は、本実施形態にかかる多結晶ダイヤモンドの内部の添加元素分布の一例を示すグラフである。

【図2】図2は、高純度アルミナ（純度：99.9質量%）を被削材としたときの切削距離に対する多結晶ダイヤモンド製切削工具の工具摩耗量の変化を示すグラフである。

【図3】図3は、本実施形態にかかる多結晶ダイヤモンドの製造方法の工程を示すフローチャートである。

【発明を実施するための形態】

【0012】

[本発明の実施形態の説明]

50

最初に本発明の実施態様を列記して説明する。

【0013】

〔1〕本発明の一態様にかかる多結晶ダイヤモンドは、ダイヤモンド単相を基本組成とする多結晶ダイヤモンドであって、上記多結晶ダイヤモンドは、複数の結晶粒により構成され、上記多結晶ダイヤモンドは、ホウ素と、窒素と、窒素化合物と、ケイ素とを含むとともに、残部が炭素および微量不純物であり、上記ホウ素は、上記結晶粒中に原子レベルで分散し、かつ全体の90原子%以上が孤立置換型として存在し、上記窒素、上記窒素化合物および上記ケイ素は、上記結晶粒中に孤立置換型または侵入型として存在し、上記窒素化合物は、窒化ホウ素および窒化ケイ素の両方またはいずれか一方であり、上記結晶粒は、その粒径が500nm以下であり、上記多結晶ダイヤモンドは、その表面が保護膜で被覆されている。このような構成により多結晶ダイヤモンドは、トライボプラズマを抑制しつつ、非水溶性の保護膜を形成することができる。

10

【0014】

〔2〕上記ホウ素は、全体の99原子%以上が孤立置換型として上記結晶粒中に含まれることが好ましい。これにより、トライボプラズマをより抑制することができる。

【0015】

〔3〕上記ホウ素は、その原子濃度が $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 以下であることが好ましい。これにより、トライボプラズマをさらに抑制することができる。

【0016】

〔4〕上記窒素および上記窒素化合物中の窒素は、その両者の合計濃度が上記多結晶ダイヤモンド中の原子濃度として $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下であることが好ましい。これにより、非水溶性の保護膜を形成することができる。

20

【0017】

〔5〕上記ケイ素は、その原子濃度が $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下であることが好ましい。これにより、非水溶性の保護膜をさらに形成することができる。

【0018】

〔6〕上記多結晶ダイヤモンドは、ラマンスペクトル測定において、 $1575 \text{ cm}^{-1} \pm 30 \text{ cm}^{-1}$ を中心として半値幅が 20 cm^{-1} 以下となるピークの面積が、 $1300 \text{ cm}^{-1} \pm 30 \text{ cm}^{-1}$ を中心として半値幅が 60 cm^{-1} 以下となるピークの面積の1%未満であることが好ましい。これにより、天然の単結晶ダイヤモンドを超える等方的な硬さを維持することができる。

30

【0019】

〔7〕上記多結晶ダイヤモンドは、動摩擦係数が0.2以下であることが好ましい。これにより、セラミックス、樹脂などの絶縁性の被削材を加工する場合に好適となる。

【0020】

〔8〕上記多結晶ダイヤモンドは、動摩擦係数が0.1以下であることが好ましい。これにより、セラミックス、樹脂などの絶縁性の被削材を加工する場合により好適となる。

【0021】

〔9〕上記保護膜は、酸化ケイ素、窒化ケイ素および窒化ホウ素からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましい。これらの保護膜は、非水溶性の保護膜であることから、工具などに用いた場合に水溶液系の切削液に対して保護効果を発揮させることができる。

40

【0022】

〔10〕上記保護膜は、上記結晶粒中から析出した析出物を含むことが好ましい。これらの保護膜も、非水溶性の保護膜であることから、工具などに用いた場合に水溶液系の切削液に対して保護効果を発揮させることができる。

【0023】

〔11〕上記保護膜は、その平均膜厚が 1 nm 以上 1000 nm 以下であることが好ましい。これにより、摩擦係数を良好に低減させることができる。

【0024】

50

〔12〕本発明の一態様にかかる多結晶ダイヤモンドの製造方法は、炭素と、ホウ素と、窒素と、窒素化合物と、ケイ素とを含む黒鉛をポリイミドの熱分解により準備する第1工程と、上記黒鉛を不活性ガス雰囲気下で容器へ充填する第2工程と、上記容器内で、上記黒鉛を加圧熱処理によりダイヤモンドに変換する第3工程とを含み、上記ホウ素は、上記黒鉛の結晶粒中に原子レベルで分散し、かつ全体の90原子%以上が孤立置換型として存在し、上記窒素化合物は、窒化ホウ素および窒化ケイ素の両方またはいずれか一方である。このような構成により、トライボプラズマを抑制しつつ、非水溶性の保護膜を形成した多結晶ダイヤモンドを製造することができる。

【0025】

〔13〕上記第1工程は、上記ポリイミドを準備する工程を含むことが好ましい。これにより、トライボプラズマを抑制しつつ、非水溶性の保護膜を形成した多結晶ダイヤモンドを効率的に製造することができる。

10

【0026】

〔14〕上記第1工程は、上記ポリイミドを準備する工程の後、上記ポリイミドを成形し、かつ800～2500℃で熱分解することにより上記黒鉛を準備する工程であることが好ましい。これにより、ポリイミドの熱分解によってトライボプラズマを抑制しつつ、非水溶性の保護膜を形成した多結晶ダイヤモンドをさらに効率的に製造することができる。

【0027】

〔15〕上記ポリイミドを準備する工程は、テトラカルボン酸二無水物と、ジアミンと、プロベニルボロン酸、ジメチルアミノボランおよびトリシジメチルアミノボランからなる群より選ばれる1種と、トリシ（ジメチルアミノ）シランとを有機溶媒中で混合して混合物を得る工程と、上記混合物を70～90℃で反応させて反応物を得る工程と、上記反応物を200℃以上で加熱し、かつ上記反応物に対してイミド化および脱水を行なうことにより、上記ポリイミドを得る工程とを含むことが好ましい。これにより、多結晶ダイヤモンドの製造に適したポリイミドを生成することができるため、トライボプラズマを抑制しつつ、非水溶性の保護膜を形成した多結晶ダイヤモンドをより効率的に製造することができる。

20

【0028】

〔16〕上記混合物は、さらにボラントリイルトリスイミノトリシ〔トリシ（ジメチルアミノ）シラン〕を含むことが好ましい。これにより、多結晶ダイヤモンドの製造にさらに適したポリイミドを生成することができるため、トライボプラズマを抑制しつつ、非水溶性の保護膜を形成した多結晶ダイヤモンドをより効率的に製造することができる。

30

【0029】

〔17〕上記ポリイミドを準備する工程は、上記混合物を得た後、上記反応物を得る前に、グラフェンを添加する工程を含むことが好ましい。これにより、トライボプラズマを抑制しつつ、非水溶性の保護膜を形成した多結晶ダイヤモンドをさらに効率的に製造することができる。

【0030】

〔18〕上記多結晶ダイヤモンドの製造方法は、上記第1工程の後であって、上記第2工程の前に行なう第4工程をさらに含み、上記第4工程は、A工程とB工程とC工程とをこの順に複数回繰り返す工程であり、上記A工程は、上記黒鉛を粉砕体に粉砕する工程であり、上記B工程は、上記粉砕体を成形体に成形する工程であり、上記C工程は、上記成形体を1500～1800℃で熱分解することにより、上記黒鉛を再度準備する工程であることが好ましい。これにより、B₄Cなどの不純物の混入を極力避けることが可能となる。

40

【0031】

〔19〕上記第3工程は、加圧熱装置内で、上記黒鉛に直接加圧熱処理を行なうことが好ましい。これにより、コバルトなどからなる結合相（バインダー）などを含むことなく、ダイヤモンド単相を基本組成とする多結晶ダイヤモンドを製造することができる。

50

【0032】

〔20〕上記加圧熱処理は、6 GPa以上かつ1200℃以上の条件で行なわれることが好ましい。これにより、上記効果を備える多結晶ダイヤモンドを効率的に製造することができる。

【0033】

〔21〕上記加圧熱処理は、8 GPa以上30 GPa以下かつ1500℃以上2300℃以下の条件で行なわれることが好ましい。これにより、上記効果を備える多結晶ダイヤモンドをより効率的に製造することができる。

【0034】

〔22〕本発明の一態様は、上記多結晶ダイヤモンドを用いて形成されたスクライブツールであることが好ましい。これにより、トライボプラズマを抑制しつつ、非水溶性の保護膜を形成した多結晶ダイヤモンドを用いてスクライブツールを提供することができる。

10

【0035】

〔23〕本発明の一態様は、上記多結晶ダイヤモンドを用いて形成されたスクライブホイールであることが好ましい。これにより、トライボプラズマを抑制しつつ、非水溶性の保護膜を形成した多結晶ダイヤモンドを用いてスクライブツールを提供することができる。

【0036】

〔24〕本発明の一態様は、上記多結晶ダイヤモンドを用いて形成されたドレッサーであることが好ましい。これにより、トライボプラズマを抑制しつつ、非水溶性の保護膜を形成した多結晶ダイヤモンドを用いてドレッサーを提供することができる。

20

【0037】

〔25〕本発明の一態様は、上記多結晶ダイヤモンドを用いて形成された回転工具であることが好ましい。これにより、トライボプラズマを抑制しつつ、非水溶性の保護膜を形成した多結晶ダイヤモンドを用いて回転工具を提供することができる。

【0038】

〔26〕本発明の一態様は、上記多結晶ダイヤモンドを用いて形成されたウォータージェット用オリフィスであることが好ましい。これにより、トライボプラズマを抑制しつつ、非水溶性の保護膜を形成した多結晶ダイヤモンドを用いてウォータージェット用オリフィスを提供することができる。

30

【0039】

〔27〕本発明の一態様は、上記多結晶ダイヤモンドを用いて形成された伸線ダイスであることが好ましい。これにより、トライボプラズマを抑制しつつ、非水溶性の保護膜を形成した多結晶ダイヤモンドを用いて伸線ダイスを提供することができる。

【0040】

〔28〕本発明の一態様は、上記多結晶ダイヤモンドを用いて形成された切削工具であることが好ましい。これにより、トライボプラズマを抑制しつつ、非水溶性の保護膜を形成した多結晶ダイヤモンドを用いて切削工具を提供することができる。

【0041】

〔29〕本発明の一態様は、上記多結晶ダイヤモンドを用いて形成された電極であることが好ましい。これにより、トライボプラズマを抑制しつつ、非水溶性の保護膜を形成した多結晶ダイヤモンドを用いて電極を提供することができる。

40

【0042】

〔30〕本発明の一態様にかかる加工方法は、上記多結晶ダイヤモンドを用いて対象物を加工する加工方法であることが好ましい。これにより、トライボプラズマを抑制しつつ、非水溶性の保護膜を形成した多結晶ダイヤモンドを用いて、対象物を加工することができる。

【0043】

〔31〕上記対象物は、絶縁体であることが好ましい。これにより、多結晶ダイヤモンドが備えるトライボプラズマを抑制する効果を好適に発揮させることができる。

50

【0044】

〔32〕上記絶縁体は、 $100\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上の抵抗率を有することが好ましい。これにより、多結晶ダイヤモンドが備えるトライボプラズマを抑制する効果をより好適に発揮させることができる。

【0045】

〔本発明の実施形態の詳細〕

以下、本発明の実施形態についてさらに詳細に説明する。ここで、本明細書において「A～B」という形式の表記は、範囲の上限下限（すなわちA以上B以下）を意味し、Aにおいて単位の記載がなく、Bにおいてのみ単位が記載されている場合、Aの単位とBの単位とは同じである。

10

【0046】

さらに、本明細書において化合物などを化学式で表す場合、原子比を特に限定しないときは従来公知のあらゆる原子比を含むものとし、必ずしも化学量論的範囲のもののみに限定されるべきではない。たとえば「SiN」と記載されている場合、SiNを構成する原子数の比は、たとえばSiNのSi：N＝1：1に限られず、従来公知のあらゆる原子比が含まれる。このことは、「SiN」以外の化合物の記載についても同様である。本実施形態において、ホウ素（B）、ケイ素（Si）などの半金属元素と、窒素（N）、炭素（C）などの非金属元素とは、必ずしも化学量論的な組成を構成している必要がない。

【0047】

《多結晶ダイヤモンド》

20

本実施形態にかかる多結晶ダイヤモンドは、ダイヤモンド単相を基本組成とし、複数の結晶粒により構成される。さらに、多結晶ダイヤモンドは、ホウ素と、窒素と、窒素化合物と、ケイ素とを含むとともに、残部が炭素および微量不純物である。ホウ素は、結晶粒中に原子レベルで分散し、かつ全体の90原子%以上が孤立置換型として存在する。窒素、窒素化合物およびケイ素は、結晶粒中に孤立置換型または侵入型として存在する。窒素化合物は、窒化ホウ素および窒化ケイ素の両方またはいずれか一方である。多結晶ダイヤモンドは、その粒径が500nm以下である。さらに、その表面が保護膜で被覆されていることが好ましい。

【0048】

本実施形態にかかる多結晶ダイヤモンドは、ダイヤモンド単相を基本組成とすることから、焼結助剤および触媒の両方またはいずれか一方により形成される結合相（バインダー）を含むことがなく、高温条件下においても熱膨張率の差異による脱粒が発生しない。さらに、多結晶ダイヤモンドは、複数の結晶粒により構成される多結晶であり、その粒径が500nm以下であることから、単結晶のような方向性および劈開性がなく、全方位に対して等方的な硬度および耐摩耗性を有する。多結晶ダイヤモンドは、結晶粒中にホウ素と、窒素と、窒素化合物と、ケイ素とを含むことから、その表面が非水溶性の保護膜で被覆される。これにより耐酸化性が高くなり、かつ摩擦係数の低減により摺動特性および耐摩耗性が高くなる。

30

【0049】

多結晶ダイヤモンドは、全方位に対して等方的な硬度および耐摩耗性を有する観点から、多結晶ダイヤモンドの最大粒径（多結晶を構成する結晶のうち最大のもの）は、500nm以下である。多結晶ダイヤモンドの最大粒径は、200nm以下であることが好ましい。一方で多結晶ダイヤモンドの最小粒径は、1nm以上であればよい。

40

【0050】

多結晶ダイヤモンドの粒径は、500nm以下であることにより、等方的な硬さを持つ効果が得られる。さらに1nm以上であることにより、ダイヤモンド特有の機械的強度を有する効果が得られる。多結晶ダイヤモンドの粒径は、20nm以上200nm以下であることがより好ましい。加えて、それぞれの粒子の長径aと短径bとのアスペクト比は $a/b < 4$ であることがさらに好ましい。

【0051】

50

多結晶ダイヤモンドの粒径は、SEM、TEMといった電子顕微鏡法により測定することができる。多結晶ダイヤモンドを任意の面を研磨することにより、粒径を測定するための観察用研磨面を準備し、たとえばSEMを用いて20000倍の倍率により、上記観察用研磨面の任意の1か所（1視野）を観察する。1視野には多結晶ダイヤモンドの結晶粒が120～200000個程度現れるので、このうち10個の粒径を求め、そのすべてが500nm以下であることを確認する。これを試料のサイズ全体にわたる視野すべてについて行なうことにより、多結晶ダイヤモンドの粒径が500nm以下であることを確認することができる。

【0052】

多結晶ダイヤモンドの粒径は、以下の条件に基づくX線回折法（XRD法）により、（111）ピークの半値幅から測定することもできる。 10

測定装置： 商品名（品番）「X'pert」、PANalytical社製

X線光源： Cu-K α 線（波長は1.54185Å）

走査軸： 2 θ

走査範囲： 20°～120°

電圧： 40kV

電流： 30mA

スキャンスピード： 1°/min.

半値幅は、ピークフィッティングの上、Scherrer式（ $D = K\lambda / B \cos \theta$ ）から求める。ここで、Dはダイヤモンドの結晶粒径、Bは回折線幅、 λ はX線の波長、 θ はブラッグ各、KはSEM像との相関から定まる補正係数（0.9）を用いる。 20

【0053】

<結晶粒中の元素>

多結晶ダイヤモンドは、ホウ素と、窒素と、窒素化合物と、ケイ素とを含むとともに、残部が炭素および微量不純物である。ホウ素は、多結晶ダイヤモンドの結晶粒中に原子レベルで分散し、かつ全体の90原子%以上が孤立置換型として存在する。窒素、窒素化合物およびケイ素は、多結晶ダイヤモンドの結晶粒中に孤立置換型または侵入型として存在する。これらのことから、多結晶ダイヤモンドの内部からその表面に露出したホウ素、窒素、窒素化合物およびケイ素の少なくともいずれかとの反応、およびこれらの元素と大気中の酸素との反応などが進むことにより保護膜が形成され、多結晶ダイヤモンドの表面がその保護膜で被覆される。この保護膜により多結晶ダイヤモンドの耐酸化性が高まり、さらに保護膜が摩擦係数を低減させるため、摺動特性および耐摩耗性が高まる。本実施形態において保護膜は、多結晶ダイヤモンドの内部からその表面に析出することにより形成される析出物を含んでいてもよい。 30

【0054】

多結晶ダイヤモンドは、ホウ素が原子レベルで分散し、かつ全体の90原子%以上が孤立置換型として存在することから、表面が摩耗などしたときに露出したホウ素が酸化されることにより、その表面のみに保護膜が形成され、内部、すなわち各結晶粒中のダイヤモンド構造は維持される。ホウ素は、多結晶ダイヤモンドの結晶粒中でクラスター状に凝集することがなく、多結晶ダイヤモンドの結晶粒界に凝集することもないため、温度変化および衝撃による亀裂の起点となるような不純物偏析がない。さらに、多結晶ダイヤモンドは、導電性があることに加え、その表面の保護膜によって表面エネルギーが下げられ、内部に電子をひきつけやすいことから、トライボプラズマの抑制に寄与する。 40

【0055】

ここで本明細書において、「原子レベルで分散する」とは、多結晶ダイヤモンドの結晶粒を構成する炭素中にホウ素などの異種元素がそれぞれ有限の活性化エネルギー（温度依存性の電気抵抗）を持って、ダイヤモンドの結晶構造を変えずに分散すること、またはそのようなレベルの分散状態をいう。すなわち、かかる分散状態は、孤立して析出する異種元素を形成しておらず、かつダイヤモンド以外の異種化合物を形成していない状態となる。「孤立置換型」とは、ホウ素、窒素、窒素化合物、ケイ素などの異種元素または化合物 50

が、孤立して多結晶ダイヤモンドまたは黒鉛の結晶格子の格子点に位置する炭素と置き換わっている存在形態をいう。「侵入型」とは、窒素、窒素化合物、ケイ素などの異種元素または化合物が、多結晶ダイヤモンドの結晶格子の格子点に位置する炭素間の隙間に侵入している存在形態をいう。

【0056】

本実施形態にかかる多結晶ダイヤモンドにおけるホウ素、窒素、窒素化合物およびケイ素の分散状態および存在形態は、TEM（透過型電子顕微鏡）またはHRTEM（高分解能透過型電子顕微鏡）により観察することができる。ホウ素が「原子レベルで分散する」および「孤立置換型」であることは、TOF-SIMS（飛行時間型二次イオン質量分析）により確認することができる。窒素、窒素化合物およびケイ素が「孤立置換型」または「侵入型」で存在していることも、TOF-SIMSにより評価することができる。多結晶ダイヤモンドの結晶粒中に含まれる窒素化合物の種別もTEMにより観察することができる。

10

【0057】

上記分散状態および存在形態の確認に用いるTEMは、上述した多結晶ダイヤモンドの粒径を測定するための観察用研磨面に対し、20000～100000倍の倍率で観察用研磨面の任意の10か所（10視野）を観察することにより確認することができる。

【0058】

ホウ素は、多結晶ダイヤモンドの結晶粒中に全体の90原子%以上が孤立置換型として存在し、好ましくは全体の95原子%以上が孤立置換型として存在する。より好ましくは、ホウ素は多結晶ダイヤモンドの結晶粒中に、全体の99原子%以上が孤立置換型として存在し、最も好ましくは全体の100原子%が孤立置換型として存在する。多結晶ダイヤモンド結晶粒中のホウ素全体に対する孤立置換型のホウ素の割合は、電気伝導度特性およびC-V測定により測定することができる。ホウ素は、多結晶ダイヤモンド結晶粒中に全体の90原子%以上が孤立置換型で存在することにより、ヌープ硬度が50GPa程度である立方晶型窒化ホウ素、および90GPa程度のIb型ダイヤモンド単結晶よりも高い硬度を有する。このため、多結晶ダイヤモンドは耐摩耗性を活かす用途（たとえば、ダイス用、スクライビングツール用など）において十分に有用である。多結晶ダイヤモンド結晶粒中のホウ素の全体に対する孤立置換型のホウ素の割合が90原子%未満となると、凝集したホウ素がダイヤモンド構造を持たずに破壊の起点となって、割れおよび亀裂が生じる傾向がある。

20

30

【0059】

（ホウ素の原子濃度）

ホウ素は、多結晶ダイヤモンドの表面に好適な保護膜を形成する観点および粒径を50nm以下とする観点から、その原子濃度が $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 以下であることが好ましく、 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以下であることがより好ましい。より好ましいホウ素の原子濃度であるとき、保護膜の不良率が激減し、好ましいホウ素の原子濃度であるときよりも、歩留まりが30%以上から90%以上に向上する。ホウ素の原子濃度は、トライボプラズマを抑制する導電性を付与する観点からも、 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 以下であることが好ましい。

40

【0060】

多結晶ダイヤモンドは、ホウ素の原子濃度が $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 未満ではp型半導体としての電気特性を示し、 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上では金属的な導電体の電気特性を示す。したがって、ホウ素の原子濃度は $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下であることがさらに好ましい。

【0061】

ホウ素の原子濃度が $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 以上であることにより、トライボプラズマを抑制する効果が得られ、 $1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 以下であることにより、結晶粒の脱落が抑えられる効果が得られる。

【0062】

50

(窒素の原子濃度)

窒素は、結晶粒中に窒素を安定して含み、表面に非水溶性の保護膜を好適に形成する観点、ならびに硬度の低下および粒径の増大を抑制できる観点から、窒素および窒素化合物中の窒素の合計濃度が、多結晶ダイヤモンド中の原子濃度として $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下であることが好ましく、 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下であることがより好ましい。

【0063】

窒素の合計の原子濃度が $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上であることにより、表面に BN および SiN の保護膜を形成することができる効果が得られ、 $1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 以下であることにより、凝集せずに硬度を維持することができる効果が得られる。

10

【0064】

多結晶ダイヤモンドに含まれる窒素化合物は、窒化ホウ素および窒化ケイ素の両方またはいずれか一方である。これらの化合物は、上述のとおり多結晶ダイヤモンドの結晶粒中に孤立置換型または侵入型として存在する。窒化ホウ素および窒化ケイ素は、多結晶ダイヤモンドの表面に析出することにより、非水溶性の保護膜を形成することができる。

【0065】

(ケイ素の原子濃度)

ケイ素は、結晶粒中にケイ素を安定して含み、表面に非水溶性の保護膜を好適に形成する観点、ならびに硬度の低下および粒径の増大を抑制できる観点から、その原子濃度が $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下であることが好ましく、 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下であることがより好ましい。

20

【0066】

ケイ素の原子濃度が $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上であることにより、SiN の保護膜を形成することができる効果が得られ、 $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下であることにより、凝集せずに硬度を維持することができる効果が得られる。

【0067】

(微量不純物の濃度)

多結晶ダイヤモンドに含まれる微量不純物とは、多結晶ダイヤモンドの製造上、微量に含まれる可能性がある化合物の総称をいう。微量不純物として含まれる各化合物の含有量(原子濃度)は、それぞれ 0 cm^{-3} 以上 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下であり、各化合物の総和(すなわち微量不純物の含有量(原子濃度))は 0 cm^{-3} 以上 $1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 以下である。したがって、微量不純物は多結晶ダイヤモンドに含まれていてもよく、含まれていなくてもよい。微量不純物としては、遷移金属元素に分類される金属元素および、これを含む化合物などが挙げられる。

30

【0068】

ホウ素、窒素およびケイ素の原子濃度は、多結晶ダイヤモンドの内部においては SIMS (二次イオン質量分析法) により、多結晶ダイヤモンドの表面およびその近傍(たとえば、保護膜およびその近傍の多結晶ダイヤモンドであって表面から 100 nm の深さまで)については TOF-SIMS により上述した条件でそれぞれ測定することができる。炭素、ホウ素、窒素およびケイ素以外の元素で形成される微量不純物の濃度は、ICP-MS (誘導結合プラズマ質量分析法) によっても測定することができる。

40

【0069】

SIMS は、たとえば以下の条件で分析することにより、多結晶ダイヤモンドの内部におけるホウ素、窒素およびケイ素の原子濃度および微量不純物の原子濃度を測定することができる。

測定装置： 商品名(品番)：「IMS-7f」、AMETEK社製

一次イオン種： セシウム (Cs^+)

一次加速電圧： 15 kV

検出領域： $30 (\mu\text{m}\phi)$

測定精度： $\pm 40\% (2\sigma)$ 。

50

【0070】

図1は、本実施形態にかかる多結晶ダイヤモンドの内部の添加元素分布の一例を示すグラフである。この添加元素分布は、SIMSを用いて測定されている。図1に示す多結晶ダイヤモンドは、液中で最終的に黒鉛となる原料に対して熱分解を施すことにより、最大粒径が $1\mu\text{m}$ 以下であって、ホウ素、窒素およびケイ素化合物を炭素中に分子レベルで分散させた黒鉛を形成し、これを 16GPa かつ 2100°C の条件で加圧熱処理することにより直接ダイヤモンドに変換したものである。図1から、本実施形態にかかる多結晶ダイヤモンドは、その表面から内部にわたってホウ素、窒素およびケイ素が均一の濃度で含まれていることが理解される。

【0071】

＜ラマンスペクトル測定における多結晶ダイヤモンドの特定＞

本実施形態にかかる多結晶ダイヤモンドは、ラマンスペクトル測定において、 $1575\text{cm}^{-1} \pm 30\text{cm}^{-1}$ を中心として半値幅が 20cm^{-1} 以下となるピークの面積が、 $1300\text{cm}^{-1} \pm 30\text{cm}^{-1}$ を中心として半値幅が 60cm^{-1} 以下となるピークの面積の1%未満であることが好ましい。この面積比率は、0.1%未満であることがより好ましく、最も好ましくは0%である。これにより、グラファイト炭素がほぼ完全に、具体的には99.9原子%以上がダイヤモンド炭素に変換されていることが分かる。上記面積比率が1%以上となると、多結晶ダイヤモンドの硬度は低下する傾向にある。ラマンスペクトル測定において、 $1575\text{cm}^{-1} \pm 30\text{cm}^{-1}$ を中心とする半値幅が 20cm^{-1} 以下となるピークは、アモルファス炭素、グラファイト炭素またはsp²炭素に由来するものである。 $1300\text{cm}^{-1} \pm 30\text{cm}^{-1}$ を中心として半値幅が 60cm^{-1} 以下となるピークは、ダイヤモンド炭素由来のピークである。

【0072】

＜動摩擦係数＞

本実施形態にかかる多結晶ダイヤモンドは、動摩擦係数が0.2以下であることが好ましく、0.1以下であることがより好ましく、0.05以下であることがさらに好ましく、0.02以下であることが最も好ましい。これにより多結晶ダイヤモンドは、高い摺動特性を有し、かつ高い耐摩耗性を有することができる。多結晶ダイヤモンドの動摩擦係数が0.2を超えると、多結晶ダイヤモンドが所望の摺動特性および耐摩耗性を備えない傾向にある。

【0073】

多結晶ダイヤモンドの動摩擦係数は、その表面において以下の条件において行なうピン・オン・ディスク摺動試験によって測定することができる。

ボール材質： SUS

荷重： 10N

回転数： 400rpm

摺動半径： 1.25mm

試験時間： 100分

温度： 室温

雰囲気： 大気、Arまたは鉱物油。

【0074】

多結晶ダイヤモンドの動摩擦係数が0.2以下である場合、たとえば乾燥雰囲気下（たとえば 25°C で相対湿度40%以下）において、無添加の多結晶ダイヤモンドの動摩擦係数の0.25倍以下に低下する。本実施形態にかかる多結晶ダイヤモンドの動摩擦係数は、無添加の多結晶ダイヤモンドの動摩擦係数の0.2倍以下であることが好ましい。ここで本明細書において「無添加の多結晶ダイヤモンド」とは、結晶粒中にホウ素、窒素およびケイ素がいずれも孤立置換型で存在していない多結晶ダイヤモンドであって、これらの添加元素が粒界に析出した場合であっても、その原子濃度が $1 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ を超えないものをいう。

【0075】

<保護膜>

本実施形態にかかる多結晶ダイヤモンドにおいて、保護膜は、酸化ケイ素、窒化ケイ素および窒化ホウ素からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましい。酸化ケイ素は、摩耗などにより結晶粒中からその表面に露出したケイ素が、大気中の酸素と反応することにより生成し、露出した表面において保護膜を形成するものと考えられる。窒化ケイ素は、摩耗などにより結晶粒中からその表面に露出した窒素が、同様に結晶粒中から表面に露出したケイ素と反応することにより生成し、露出した表面において保護膜を形成するものと考えられる。さらに、窒素化合物として結晶粒中に存在していた窒化ケイ素が、摩耗などによりその表面に析出して保護膜を形成する場合も考えられる。窒化ホウ素も、摩耗などにより結晶粒中からその表面に露出した窒素が、同様に結晶粒中から表面に露出したホウ素と反応することにより生成し、露出した表面において保護膜を形成するものと考えられる。さらに、窒素化合物として結晶粒中に存在していた窒化ホウ素が、摩耗などによりその表面に析出して保護膜を形成する場合も考えられる。いずれの保護膜も潤滑作用を有し動摩擦係数が小さいため、多結晶ダイヤモンドの摺動特性および耐摩耗性を向上させることができる。特に、酸化ケイ素、窒化ケイ素および窒化ホウ素は、いずれも非水溶性であるため水溶性の切削液を用いる場合にも保護効果を発揮させることができる。

10

【0076】

保護膜は、結晶粒中から析出した析出物を含むことができる。析出物には、酸化ケイ素、窒化ケイ素、窒化ホウ素などの化合物が含まれる。酸化ケイ素、窒化ケイ素、窒化ホウ素などの化合物は、多結晶ダイヤモンドの結晶粒中に侵入型として含まれ、摩耗などによりその表面に露出した表面に露出し、析出物となるものと考えられる。これらの析出物も潤滑作用を有するため、動摩擦係数の低減に寄与する。さらに、多結晶ダイヤモンドの表面近傍などで生成された酸化ケイ素 (SiO_x 、たとえば $x=2$)、窒化ケイ素、窒化ホウ素などが析出物となる場合がある。酸化ホウ素 (B_xO_y 、たとえば $x=2$ 、 $Y=3$) も析出物となる場合がある。

20

【0077】

保護膜は、最大粒径を持つ粒子が機械的ダメージによって脱粒したとしても、その脱粒により形成された空間を充填する体積を有するという観点から、その平均膜厚が1nm以上1000nm以下であることが好ましい。保護膜の平均膜厚は、20nm以上500nm以下であることがより好ましい。保護膜の平均膜厚が1nm以上であることにより、微小な表面粗さを平坦化し、かつ個体潤滑剤効果が発現するため、摺動特性が向上する。1000nm以下であることにより、下地のダイヤモンドによる切削対象物の機械的切削が有利に働く効果が得られる。

30

【0078】

多結晶ダイヤモンドの表面に保護膜が形成されているかどうかの確認は、AES (オージェ電子分光法) を用いることにより行なうことができる。たとえば、多結晶ダイヤモンド (ホウ素濃度 $3.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、窒素濃度 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、ケイ素濃度 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) に対し、AESによる化学分析により、その表面から深さ0.5nm程度までの表層において酸素の有無を調べることにより、室温における保護膜の有無を確認することができる。

40

【0079】

さらに多結晶ダイヤモンドの表面の保護膜の平均膜厚は、ナノ表面計測機器 (商品名: 「Dektak XT」、Brucker社製)、またはTEMにより測定することができる。たとえば、上記した多結晶ダイヤモンドの粒径を測定するための観察用研磨面に対し、TEMを用いて20000倍の倍率により、観察用研磨面の任意の5か所 (5視野) を観察することにより測定する。ただし、上記5か所は、各視野に多結晶ダイヤモンドの表面となる部分が含まれるものとする。各視野に現れた観察用研磨面の保護膜部分の厚みを視野毎に求め、その平均値を保護膜の平均膜厚とすることができる。

【0080】

本実施形態にかかる多結晶ダイヤモンドの物性 (硬度、耐摩耗性および抵抗率) の評価

50

の方法については、以下のとおりである。

【0081】

(硬度の評価)

多結晶ダイヤモンドは、ヌープ硬度を J I S Z 2251:2009 に準拠して測定することにより硬度を評価することができる。たとえば、荷重を 4.9 N としてヌープ硬度を測定する。本実施形態にかかる多結晶ダイヤモンドは、結晶粒中に存在するホウ素、窒素、ケイ素などが塑性変形の起点となり、無添加の多結晶ダイヤモンドよりも硬度を幾分か低下させることが考えられる。しかしながら、後述する表 1 に示すように、本実施形態にかかる多結晶ダイヤモンド（たとえば、B-NPD-III、ホウ素濃度 $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、窒素濃度 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、ケイ素濃度 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ）のヌープ硬度は、合成単結晶ダイヤモンド（Ib 型 SCD）よりも硬度が同等もしくは高くなる。

10

【0082】

(耐摩耗性の評価)

さらに、多結晶ダイヤモンドの耐摩耗性の評価は、以下の方法により行なうことができる。すなわち多結晶ダイヤモンドを、 $1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ の円柱形状の加工体に加工し、この加工体に対して番号 #800（番号（#）はふるいの目の細かさを意味し、数字が大きくなるほどふるいを通る粒子は細くなる）のメタルボンドダイヤモンドホイールを用いて摩耗試験（荷重が 2.5 kgf/mm^2 、摺動速度が 200 mm/min ）を行なう。このとき多結晶ダイヤモンドは、摩耗レートが $0.01 \pm 0.002 \text{ }\mu\text{m/min}$ であると評価される。

20

【0083】

上記摩耗試験においては、機械的摩耗と熱化学的摩耗とが相乗的に進行するため、以下に示すように機械摩耗特性および熱化学的摩耗特性についてそれぞれ評価することが望ましい。

【0084】

多結晶ダイヤモンドの機械的摩耗特性の評価としては、機械的摩耗が進行する酸化アルミニウム (Al_2O_3) に対する低速度長時間摺動試験を行なう。たとえば多結晶ダイヤモンドを用い、先端の試験面が直径 0.3 mm の円錐台形状となる試験片を作製する。次に、この試験片をマシニングセンターにより 0.3 MPa の一定荷重で Al_2O_3 焼結体（純度：99.9 質量%）に押し付け、 5 m/min の低速度で、 10 km の距離を摺動させることにより、先端径の広がりから摩耗量を算出し、多結晶ダイヤモンドの機械的摩耗特性を評価する。本実施形態にかかる多結晶ダイヤモンドの摩耗量は、無添加の多結晶ダイヤモンドに比べて、20 倍程度であり、耐摩耗性が大幅に向上する。多結晶ダイヤモンドの摩耗により、表面に形成される保護膜も次々と更新され、その都度の潤滑効果により摺動特性が大きく向上し、機械的摩耗が著しく抑制されるものと考えられる。

30

【0085】

多結晶ダイヤモンドの熱化学的摩耗特性の評価としては、熱化学的摩耗が進行する二酸化ケイ素 (SiO_2) に対する摺動試験を行なう。たとえば多結晶ダイヤモンドを用い、先端の試験面が直径 0.3 mm の円錐台形状となる試験片を作製する。次に、この試験片を固定してその試験面に、直径 20 mm の合成石英 (SiO_2) を研磨盤として、 $600 \sim 3400 \text{ rpm}$ （摺動速度 $260 \sim 340 \text{ m/min}$ ）で回転させながら 0.1 MPa で押し付ける。これにより試験片を摺動させ、摩耗が進展する速度（摩耗速度）を測定することにより、多結晶ダイヤモンドの熱化学的摩耗特性を評価する。多結晶ダイヤモンドは、無添加の多結晶ダイヤモンドに比べて、摩耗速度が低くなり、耐摩耗性が向上する。多結晶ダイヤモンドの摩耗により、表面に形成される保護膜も次々と更新され、その都度の潤滑効果により摺動特性が大きく向上し、機械的摩耗が著しく抑制されるものと考えられる。

40

【0086】

多結晶ダイヤモンドの導電性の評価は、以下の方法で抵抗率を測定することにより行なうことができる。すなわち多結晶ダイヤモンドの表面を鏡面加工し、この加工体に対して電極を用いて 4 端子法により抵抗率を測定する。この電極は、Ti/Pt/Au の積層膜

50

をAr中320℃でアニールして形成する。本実施形態では、上記加工体を5個準備し、これらの加工体の抵抗率から平均値を算出し、この平均値を多結晶ダイヤモンドの抵抗率とすることが好ましい。

【0087】

以上から、本実施形態にかかる多結晶ダイヤモンドは、その表面に非水溶性の保護膜が形成され、この保護膜によって耐酸化性、耐摩耗性および摺動特性を向上させることができる。さらに導電性を有するため、無添加の多結晶ダイヤモンド、単結晶ダイヤモンドなどで見られるトライボプラズマによる異常な損耗も抑制される。したがって、超硬合金、アルミニウム合金をはじめとする難削材の加工に好適であり、かつセラミックス、プラスチック、ガラス、石英などの絶縁性の対象物の加工に対して高い性能を発揮することができる。特に、保護膜を構成する酸化ケイ素、窒化ケイ素および窒化ホウ素は、いずれも非水溶性であるため、水溶性の切削液を用いる場合にも保護効果を発揮させることができる。

10

【0088】

《多結晶ダイヤモンドの製造方法》

本実施形態にかかる多結晶ダイヤモンドの製造方法は、図3に示すように、炭素と、ホウ素と、窒素と、窒素化合物と、ケイ素とを含む黒鉛をポリイミドの熱分解により準備する第1工程S10と、上記黒鉛を不活性ガス雰囲気下で容器内に入れる第2工程S20と、容器内で上記黒鉛を加圧熱処理によりダイヤモンドに変換する第3工程S30とを含む。ホウ素は、黒鉛の結晶粒中に原子レベルで分散し、かつ全体の90原子%以上が孤立置換型として存在する。窒素化合物は、窒化ホウ素および窒化ケイ素の両方またはいずれか一方である。上記構成により、耐酸化性、摺動特性および耐摩耗性が高く、摩擦係数が低い多結晶ダイヤモンドを製造することができる。

20

【0089】

＜第1工程＞

第1工程S10は、ポリイミドを準備する工程を含むことが好ましい。ポリイミドを準備する工程は、従来公知のあらゆる方法を用いることができる。たとえば、以下の複数の方法を挙げることができる。

【0090】

（ポリイミドを準備する工程）

第一の方法は、テトラカルボン酸二無水物と、ジアミンと、プロペニルボロン酸、ジメチルアミンボランおよびトリスジメチルアミノボランからなる群より選ばれる1種と、トリス（ジメチルアミノ）シランとを有機溶媒中で混合して混合物を得る工程と、この混合物を70～90℃で反応させて反応物を得る工程と、この反応物を200℃以上で加熱し、かつ反応物に対して触媒を用いたイミド化および脱水を行なうことにより、ポリイミドを得る工程とを含むポリイミドを準備する方法である。

30

【0091】

第二の方法は、上記混合物に、さらにボラントリイルトリスイミノトリス〔トリス（ジメチルアミノ）シラン〕が含まれるポリイミドを準備する方法である。

【0092】

第三の方法は、上記混合物を得た後、上記反応物を得る前に、グラフェンを添加する工程を含むポリイミドを準備する方法である。

40

【0093】

上記反応物に対するイミド化の際の触媒として、アミン系化合物（たとえば、トリエチルアミン）を用いることが好ましい。さらに、イミド化によって発生した水を速やかに除去するための脱水剤としてカルボン酸無水物を併用することがより好ましい。混合物を得るための有機溶媒としては、メタノール、エタノール、トリクロルエタンなどを用いることができる。上記第一～第三の方法のいずれを用いても、トライボプラズマを抑制しつつ、非水溶性の保護膜を形成した多結晶ダイヤモンドを効率的に製造するのに適した黒鉛をポリイミドの熱分解によって準備することができる。

50

【0094】

ここで、ポリイミドを準備する工程において混合されるボラントリイルトリスイミノトリス〔トリス（ジメチルアミノ）シラン〕は、構成元素としてホウ素、窒素およびケイ素を含んでいる。ポリイミドを準備する工程において混合されるプロペニルボロン酸は、構成元素としてホウ素を含んでいる。ポリイミドを準備する工程において混合されるジメチルアミンボランおよびトリスジメチルアミノボランは、構成元素としてホウ素とともに窒素を含んでいる。ポリイミドを準備する工程において混合されるトリス（ジメチルアミノ）シランは、構成元素として窒素およびケイ素を含んでいる。

【0095】

第1工程は、上記ポリイミドを準備する工程の後、ポリイミドを成形し、かつ800～2500℃で熱分解することにより黒鉛を準備することが好ましい。これにより、ホウ素、窒素、窒素化合物およびケイ素が結晶粒中に分子レベルで分散し、最大粒径が1 μm以下の黒鉛をポリイミドの熱分解により形成することができる。

【0096】

さらに第1工程は、ホウ素、窒素、窒素化合物およびケイ素が結晶粒中に均一に分子レベルで分散し、最大粒径が1 μm以下の黒鉛を安定的に形成する観点から、真空雰囲気下（10 kPa未満）で行なうことが好ましい。

【0097】

以下、第1工程の具体例を1つ説明する。市販のステンレス（SUS316）製の耐熱容器に、テトラカルボン酸二無水物と、ジアミンと、プロペニルボロン酸と、トリス（ジメチルアミノ）シランとを有機溶媒（たとえば、メタノール、エタノール、アセトン）中で混合して混合物を得る。この混合物を70～90℃で反応させることにより、構成元素としてホウ素、窒素、ケイ素を含むポリアミド酸を反応物として得る。このポリアミド酸を200℃以上で加熱し、かつ上記ポリアミド酸に対してアミン系化合物およびカルボン酸無水物の存在下でイミド化および脱水を行なうことにより、上記有機溶媒中の沈殿物として、構成元素としてホウ素、窒素、ケイ素を含むポリイミドを得る（ポリイミドを準備する工程）。次いで、このポリイミドを成形し、800～2500℃で熱分解することにより、ホウ素、窒素、窒素化合物およびケイ素が結晶粒中に分子レベルで分散し、最大粒径が1 μm以下の黒鉛を準備することができる。黒鉛は、上記多結晶ダイヤモンドの効率的な形成の観点から、少なくとも一部に結晶化部分を含む多結晶であることが好ましい。

【0098】

<第4工程>

ここで多結晶ダイヤモンドの製造方法は、上記第1工程の後であって、後述する第2工程の前に行なう第4工程をさらに含むことが好ましい。この第4工程は、A工程とB工程とC工程とをこの順に複数回繰り返す工程である。A工程は、黒鉛を粉砕体に粉砕する工程であり、B工程は、粉砕体を成形体に成形する工程であり、C工程は、成形体を1500～1800℃で熱分解することにより、黒鉛を再度準備する工程である。多結晶ダイヤモンドの製造方法は、上記第4工程を含むことにより、B₄Cなどの不純物が混入することを有効に回避することができる。黒鉛にB₄Cが混入しているか否かは、たとえばX線回折装置（たとえば、商品名：「X'pert」、PANalytical社製を用い、特性X線：Cu-Kα、管電圧：30 kV、管電流：20 mA、X線回折法：θ-2θ法で測定）を用いたB₄C由来のピークの有無により確認することができる。

【0099】

さらに本実施形態にかかる多結晶ダイヤモンドの製造方法は、上記第1工程の後および上記第4工程の後の両方またはいずれか一方であって、後述する第2工程の前に、次のような工程を含むことができる。すなわち、第1工程または上記第4工程で準備した黒鉛を真空環境下（10 kPa未満）に載置し、この黒鉛に対して窒素およびケイ素の両方またはいずれか一方を単独で、もしくは窒素およびケイ素を複合形態で導入することができる。

【0100】

黒鉛におけるホウ素、窒素およびケイ素の分散状態ならびに存在形態は、上記多結晶ダイヤモンドにおけるこれらの元素の分散状態および存在形態の確認方法と同じ方法によりそれぞれ確認することができる。「原子レベルで分散する」こと、「孤立置換型」または「侵入型」であること、ホウ素、窒素およびケイ素の濃度、ならびに微量不純物の濃度についても、上記多結晶ダイヤモンドにおける確認方法と同じ方法によりそれぞれ確認することができる。

【0101】

黒鉛に含まれる微量不純物（たとえば、遷移金属）の濃度は、SIMSおよびICP-MSの検出限界以下（ 10^{15} cm^{-3} 未満）であることが好ましい。さらに、黒鉛の粒径は、粒径が $1 \sim 500 \text{ nm}$ と小さく、かつホウ素、窒素およびケイ素の分布が均一な多結晶ダイヤモンドを形成する観点から、 $10 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $1 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

10

【0102】

さらに上記黒鉛は、その微量不純物のうち BC_5 の濃度が、X線回折測定における回折角 2θ が 0° から 90° までの範囲において、ダイヤモンド由来のすべての回折ピークの総面積に対し、上記 BC_5 由来のすべての回折ピークの総面積が 0.2% 未満となる。 BC_5 の濃度は、上述の面積比率が 0.1% 未満であることが好ましく、最も好ましくは 0% である。また B_4C の濃度は、X線回折測定における回折角 2θ が 0° から 90° までの範囲において、上記ダイヤモンド由来のすべての回折ピークの総面積に対し、上記 B_4C 由来のすべての回折ピークの総面積が 0.4% 未満となる。 B_4C の濃度は、上述の面積比率が 0.2% 未満であることが好ましく、最も好ましくは 0% である。 BC_5 および B_4C の濃度測定は、上述したX線回折装置を用いて上述した条件により測定することができる。

20

【0103】

黒鉛の密度は、後述する第3工程において黒鉛から多結晶ダイヤモンドに変換する際の体積変化を小さくして歩留まりを高くする観点から、 0.8 g/cm^3 以上が好ましく、 1.4 g/cm^3 以上 2.0 g/cm^3 以下がより好ましい。

【0104】

<第2工程>

第2工程は、上記黒鉛を不活性ガス雰囲気下で容器へ充填する工程である。黒鉛を不活性ガス雰囲気下で所定の容器（たとえば、高圧プレス用セル）に充填することにより、黒鉛および製造される多結晶ダイヤモンドに微量不純物が混入することを抑制することができる。ここで不活性ガスは、微量不純物の混入を抑制できるガスであればよく、たとえばArガス、Krガス、Heガスなどを例示することができる。

30

【0105】

<第3工程>

第3工程は、容器内で上記黒鉛を加圧熱処理によりダイヤモンドに変換する工程である。特に第3工程は、多結晶ダイヤモンドへの微量不純物の混入を抑制する観点から、加圧装置内で上記黒鉛に直接加圧熱処理を行なうことが好ましい。これにより、黒鉛を多結晶ダイヤモンドへ直接変換させること、すなわち焼結助剤および触媒などを添加することなく変換させることができる。加圧熱処理とは、加圧下で行なわれる熱処理をいう。

40

【0106】

第3工程における加圧熱処理は、 6 GPa 以上かつ 1200°C 以上の条件で行なわれることが好ましい。加圧熱処理は、 8 GPa 以上 30 GPa 以下かつ 1500°C 以上 2300°C 以下の条件で行なわれることがさらに好ましい。これにより、結晶粒中にホウ素が原子レベルで分散しかつ全体の 90% 以上が孤立置換型として存在し、窒素、窒素化合物およびケイ素が孤立置換型または侵入型として存在する多結晶ダイヤモンドを好適に製造することができる。加圧熱処理は、圧力には上限がないが、温度が 2500°C である条件が上限となる。加圧熱処理は、 6 GPa 以上であることにより、黒鉛を多結晶ダイヤモンドに直接変換することが可能となる。さらに、 1200°C 以上であることにより、黒鉛

50

を多結晶ダイヤモンドに直接変換することが可能となる。2500℃以下であることにより、各元素を揮発させないで、黒鉛を多結晶ダイヤモンドに直接変換することが可能となる。

【0107】

以上より、本実施形態にかかる多結晶ダイヤモンドの製造方法は、耐酸化性、摺動特性および耐摩耗性が高く、動摩擦係数が低い多結晶ダイヤモンドを製造することができる。多結晶ダイヤモンドは、直径15×15t（t：thickness）程度の任意の形状および厚みで製造される。多結晶ダイヤモンドは、たとえば黒鉛の体積密度が1.8g/cm³程度である場合、加圧熱処理によって該黒鉛の70～80%の体積に収縮するが、形状は黒鉛と同じまたはほぼ同じとなる。

10

【0108】

＜スクライプツール＞

本実施形態にかかるスクライプツールは、上記多結晶ダイヤモンドを用いて作製することができる。

【0109】

本実施形態にかかるスクライプツールは、上記多結晶ダイヤモンドを用いる限り、従来公知の方法により作製することができる。

【0110】

＜スクライプホイール＞

本実施形態にかかるスクライプホイールは、上記多結晶ダイヤモンドを用いて作製することができる。

20

【0111】

本実施形態にかかるスクライプホイールは、上記多結晶ダイヤモンドを用いる限り、従来公知の方法により作製することができる。

【0112】

＜ドレッサー＞

本実施形態にかかるドレッサーは、上記多結晶ダイヤモンドを用いて作製することができる。

【0113】

本実施形態にかかるドレッサーは、上記多結晶ダイヤモンドを用いる限り、従来公知の方法により作製することができる。

30

【0114】

＜回転工具＞

本実施形態にかかる回転工具は、上記多結晶ダイヤモンドを用いて作製することができる。

【0115】

本実施形態にかかる回転工具は、上記多結晶ダイヤモンドを用いる限り、従来公知の方法により作製することができる。

【0116】

＜ウォータージェット用オリフィス＞

本実施形態にかかるウォータージェット用オリフィスは、上記多結晶ダイヤモンドを用いて作製することができる。

40

【0117】

本実施形態にかかるウォータージェット用オリフィスは、上記多結晶ダイヤモンドを用いる限り、従来公知の方法により作製することができる。

【0118】

＜伸線ダイス＞

本実施形態にかかる伸線ダイスは、上記多結晶ダイヤモンドを用いて作製することができる。

【0119】

50

本実施形態にかかる伸線ダイスは、上記多結晶ダイヤモンドを用いる限り、従来公知の方法により作製することができる。

【0120】

<切削工具>

本実施形態にかかる切削工具は、上記多結晶ダイヤモンドを用いて作製することができる。

【0121】

本実施形態にかかる切削工具は、上記多結晶ダイヤモンドを用いる限り、従来公知の方法により作製することができる。

【0122】

<電極>

本実施形態にかかる電極は、上記多結晶ダイヤモンドを用いて作製することができる。

【0123】

本実施形態にかかる電極は、上記多結晶ダイヤモンドを用いる限り、従来公知の方法により作製することができる。

【0124】

<加工方法>

本実施形態にかかる加工方法は、上記多結晶ダイヤモンドを用いて対象物を加工する方法である。本実施形態にかかる加工方法は、上記多結晶ダイヤモンドを用いて対象物を加工するため、効率よく低コストで対象物を加工できる。

【0125】

本実施形態にかかる加工方法において、対象物は絶縁体が好ましい。本実施形態にかかる加工方法は、上記多結晶ダイヤモンドが導電性を有するため、対象物が絶縁体であっても、トライボプラズマなどによる異常な損耗を発生させることなく、効率よく低コストで対象物を加工できる。

【0126】

上記絶縁体は $100\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上の抵抗率を有することが好ましい。絶縁体の抵抗率の上限は無有限大(∞)である。本実施形態では、対象物が $100\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上の抵抗率を有する絶縁体であっても、トライボプラズマによるエッチングを発生させることなく、効率よく低コストで対象物を加工できる。

【実施例】

【0127】

以下、実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0128】

<実施例1：多結晶ダイヤモンドの製造>

(4種の多結晶ダイヤモンドの製造)

実施例1では、後述する実施例2～4で用いる4種の多結晶ダイヤモンド(B-NPD-I、B-NPD-II、B-NPD-III、B-NPD-IV)を製造した。これらの多結晶ダイヤモンドは、いずれも実施例に相当する。

【0129】

(第1工程)

第1工程では、ホウ素、窒素、窒素化合物およびケイ素を含む黒鉛をポリイミドの熱分解により準備した。

【0130】

まず、市販のステンレス耐熱容器(容量： 500 mL)中を脱気し、 10 kPa 未満の真空雰囲気下で、 100 質量部のテトラカルボン酸二無水物と、 100 質量部のジアミンと、 0.4 質量部のプロペニルボロン酸と、 0.01 質量部のトリス(ジメチルアミノ)シランとを有機溶媒(メタノール)中で混合して混合物を得た。この混合物 100 質量部に対して、 1 質量部のグラフェンを加え、 $70\sim90^\circ\text{C}$ で反応させて反応物としてのポリ

10

20

30

40

50

アミド酸を得た。

【0131】

次に、このポリアミド酸に対して210℃に加熱し、かつ上記ポリアミド酸に対してアミン系化合物（メチルアミン）およびカルボン酸無水物の存在下でイミド化および脱水を行なうことにより、ホウ素、窒素、ケイ素を含むポリイミドを得た（ポリイミドを準備する工程）。生成された沈殿物を上記容器から回収し、成形後に、10kPa未満の真空雰囲気下において、650℃でポリイミドの熱分解を行なうことにより、ホウ素、窒素、窒素化合物およびケイ素が結晶粒中に分子レベルで分散し、最大粒径が1μm以下の黒鉛を得た。

【0132】

（第2工程）

第2工程では、黒鉛を容器内へ収納した。

すなわち、上記黒鉛を、タブレット形状に加工した後、容器（高圧プレス用セル：φ10×10tの円柱形状）内に封入した。

【0133】

（第3工程）

第3工程では、黒鉛を多結晶ダイヤモンドへ直接変換した。

具体的には、上記黒鉛を封入した容器を加圧熱装置内に入れて、16GPaおよび2100℃の条件で加圧熱処理することにより、上記黒鉛を多結晶ダイヤモンドに直接変換した。得られた4種の多結晶ダイヤモンドについては、X線および電子線回折装置により、ダイヤモンド単相を基本組成として結合相を含まず、かつB₄Cなどからなる異相が無いことを確認した。さらに4種の多結晶ダイヤモンドについて、ホウ素が原子レベルで分散しかつ全体の90原子%以上が孤立置換型として存在すること、ならびにその原子濃度をTEM、SIMSおよびTOF-SIMSを用いて確認した。窒素、窒素化合物およびケイ素が孤立置換型または侵入型として存在すること、ならびに窒素の原子濃度およびケイ素の原子濃度をTOF-SIMSで確認した。多結晶ダイヤモンドの結晶粒中に含まれる窒素化合物の種別を、TEMを用いて確認した。

【0134】

具体的には、TEMによるホウ素の原子レベルでの分散状態および多結晶ダイヤモンドの結晶粒中に含まれる窒素化合物の種別は、従来公知の方法により確認した。

【0135】

SIMSを用いて以下の条件により、多結晶ダイヤモンドの内部におけるホウ素、窒素およびケイ素の原子濃度および微量不純物の原子濃度を測定した。

測定装置： 商品名（品番）：「IMS-7f」、AMETEK社製

一次イオン種： セシウム（Cs⁺）

一次加速電圧： 15kV

検出領域： 30（μmφ）

測定精度： ±40%（2σ）。

【0136】

TOF-SIMSを用いて以下の条件により、各元素が「原子レベルで分散すること、および各元素が「孤立置換型」または「侵入型」であることなどを分析した。

測定装置： ToF-SIMS質量分析計（飛行時間二次イオン質量分析計）

一次イオン源： ビスマス（Bi）

一次加速電圧： 25kV。

【0137】

その他、抵抗率およびヌープ硬度（但し、N=10）を上述した方法により測定し、かつ大気中での酸化開始温度を従来公知の方法により測定した。さらに、多結晶ダイヤモンドの結晶粒径は、X線回折装置（XRD）による（111）ピークの半値幅から、いずれも500nm以下であることを確認した。上記の4種の多結晶ダイヤモンドにおいてSIMSによって微量不純物の種別と濃度とを測定すると、遷移金属元素およびB₄Cは認め

10

20

30

40

50

られなかった。これらの測定結果を表 1 に示す。

【0138】

(NPD および Ib 型 SCD、PCD の製造)

比較例として、ホウ素が非孤立置換型（侵入型）で $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 添加された絶縁体の多結晶ダイヤモンド（NPD）、Ib 型単結晶ダイヤモンド（Ib 型 SCD）およびダイヤモンド粒子を、コバルトを含むバインダーで結合し焼結して形成した粒径が $3 \sim 5 \mu\text{m}$ である焼結ダイヤモンド（PCD）を作製した。さらに比較例として、本実施例の上述した第 1 工程を行なったときに最大粒径 $10 \mu\text{m}$ 超となった黒鉛から、多結晶ダイヤモンド（C-NPD-I、II）を作製した。C-NPD-I、II は、最大粒径が 500 nm を超えていた。これらの比較例に対し、ホウ素などの濃度、窒素化合物の種別、ヌープ硬度、抵抗率などを、4 種の多結晶ダイヤモンドと同じ方法により測定した。これらの測定結果も表 1 に示す。

【0139】

【表 1】

試料種別	組織	ホウ素量 (cm^{-3})	窒素 (cm^{-3})	ケイ素 (cm^{-3})	窒素 化合物 の種類	抵抗率 ($\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$)	ヌープ 硬度(GPa)	大気中での 酸化開始温度 ($^{\circ}\text{C}$)
NPD (粉砕混合原料)	ダイヤモンド 単相	$<2 \times 10^{19}$ (侵入型)	1×10^{19}	1×10^{18}	-	絶縁体 (∞)	130	700
B-NPD-I	ダイヤモンド 単相	2×10^{19}	1×10^{18}	1×10^{18}	BN, SiN	1000	125	800
B-NPD-II	ダイヤモンド 単相	5×10^{20}	1×10^{18}	1×10^{18}	BN	<20	95	900
B-NPD-III	ダイヤモンド 単相	2×10^{19}	1×10^{19}	1×10^{18}	BN, SiN	1000	110	900
B-NPD-IV	ダイヤモンド 単相	5×10^{20}	1×10^{20}	1×10^{19}	BN	<20	90	1000
1b 型 SCD	ダイヤモンド 単相	<1	<1	<1	-	絶縁体 (∞)	90 (100)面	700
PCD	結合相(Co) との複合	<1	-	-	-	-	50	400
C-NPD-I	ダイヤモンド 単相	2×10^{19}	5×10^{20}	1×10^{18}	BN, SiN	100	75	700
C-NPD-II	ダイヤモンド 単相	5×10^{20}	5×10^{20}	1×10^{19}	BN, SiN	<20	65	700

【0140】

<実施例 2：耐摩耗性評価（熱化学的摩耗特性）>

実施例 2 では上記 4 種之多結晶ダイヤモンド、1b 型 SCD および NPD を用いてそれぞれ公知の製造方法により切削工具を作製し、被削材をビッカース硬度（HV）が 9 GPa の石英ガラスを被削材として切削し、耐摩耗性評価を行なった。作製した切削工具の形状は、汎用スローアウェーチップに分類される形状であり、いずれもコーナー R 0.8 mm、逃げ角 7°、すくい角 0° の R バイトとした。

【0141】

耐摩耗性評価では、超精密旋盤に上述した切削工具をそれぞれセットし、切削速度（V

10

20

30

40

50

c) = 100 ~ 200 m/min (低速条件: 100 m/min、高速条件: 200 m/min) とし、送り (f) = 0.001 mm/rot、切込み (ap) = 0.005 (低速条件)、0.001 mm (高速条件) で被削材を 5000 m 切削したときの逃げ面摩耗幅 Vb (単位は mm) を測定した。その結果を、表 2 に示す。

【0142】

【表 2】

	逃げ面摩耗幅 Vb (mm)					
	1b 型 SCD	NPD	B-NPD-I	B-NPD-II	B-NPD-III	B-NPD-IV
低速条件	0.045	0.035	0.029	0.032	0.025	0.028
高速条件	0.025	0.029	0.015	0.038	0.010	0.03

10

【0143】

表 2 より、低速条件では 1b 型 SCD を用いた切削工具の摩耗量が大きく、4 種の多結晶ダイヤモンドおよび比較例の NPD を用いた切削工具の摩耗量がいずれも同程度であった。高速条件では、1b 型 SCD および NPD を用いた切削工具で摩耗量が大きかったのに対し、4 種の多結晶ダイヤモンドを用いた切削工具においては B-NPD-II で摩耗量が大きかったが、その他はいずれも摩耗量が極めて少なかった。これらは、4 種の多結晶ダイヤモンドの表面に形成された保護膜により、石英に対して潤滑性が発揮され、ダイヤモンドと石英との間の反応摩耗が抑制されたことによる効果であるものと推測された。

20

【0144】

＜実施例 3：耐摩耗性評価（機械的摩耗特性）＞

実施例 3 では 4 種の多結晶ダイヤモンドのうち B-NPD-I、B-NPD-III を用い、比較例として NPD および PCD を用いてそれぞれ公知の製造方法により切削工具を作製し、被削材をビッカース硬さ (HV) が 16 GPa の高純度アルミナ焼結体（純度：99.9 質量%）を被削材として切削し、耐摩耗性評価を行なった。作製した切削工具の形状は、汎用スローアウェーチップに分類される形状であり、いずれもコーナー R 0.4 mm、逃げ角 0° とした。

【0145】

30

耐摩耗性評価では、超精密旋盤に上述した切削工具をそれぞれセットし、以下の条件において切削距離 (m) に対する最大摩耗量 (VBmax (単位は μm)) を測定した。その結果を、図 2 に示す。

被削材： KYOCERA A479 φ50 mm 焼結体、旋削

切削条件： 切削速度 (Vc) : 300 m/min、送り (f) : 0.01 mm、切込み (ap) : 0.01 mm、乾式/湿式：湿式。

【0146】

図 2 に示すように、PCD を用いた切削工具では切削距離が 600 m 程度で 100 μm を超える最大摩耗量となった。その一方で、NPD を用いた切削工具では切削距離が 5000 m を超えても最大摩耗量が 100 μm を超えることはなかった。さらに B-NPD-I を用いた切削工具は、NPD に比べ 1.5 倍の高い耐摩耗性を示し、B-NPD-III を用いた切削工具は、NPD に比べ 2 ~ 2.5 倍の高い耐摩耗性を示した。

40

【0147】

＜実施例 4：絶縁体の切削による寿命評価＞

実施例 4 では上記 4 種の多結晶ダイヤモンド、1b 型 SCD および NPD を用いてそれぞれ公知の製造方法により切削工具を作製し、被削材をポリカーボネート（抵抗率：∞ kΩ・cm）として切削し、刃先の寿命評価を行なった。作製した切削工具の形状は、いずれもコーナー R 0.8 mm、逃げ角 7°、すくい角 7° の R バイトとした。

【0148】

実施例 4 の刃先の寿命評価では、超精密旋盤に上述した切削工具をそれぞれセットし、

50

以下の条件において4.5 km切削をし、その後仕上げ切削した後、刃先の損傷度を評価し、その損傷度に基づいて寿命をそれぞれの切削工具で算出した。具体的には、1b型SCDを用いた切削工具の寿命を1としたときの他の切削工具の寿命を相対的に評価した。その結果を、表3に示す。

【0149】

被削材：ポリカーボネート（タキロンPCP1609A）

切削条件：

(1) 4.5 km切削： 切削速度（V）：100～400 m/min、送り（f）：0.04 mm/rot、切込み（ap）：0.2 mm

(2) 仕上げ切削： 切削速度（V）：75 m/min、送り（f）：0.002 mm/rot、切込み（ap）：0.002 mm、乾式/湿式：乾式。

10

【0150】

【表3】

ポリカーボネート切削寿命（単結晶を1とする）					
1b型SCD	NPD	B-NPD-I	B-NPD-II	B-NPD-III	B-NPD-IV
1	1	3.0	2.8	4.5	4.3

【0151】

表3より、1b型SCDを用いた切削工具の寿命を1としたとき、NPDを用いた切削工具の寿命は1であったが、4種の多結晶ダイヤモンドを用いた切削工具では2.8以上となり、いずれも良好な寿命を示した。4種の多結晶ダイヤモンドの表面に形成された保護膜、および4種の多結晶ダイヤモンドの導電性により、ポリカーボネートのような絶縁性の被削材に対してトライボプラズマによる損耗が抑制されたことによる効果、および潤滑性が発揮されて摩耗が抑制されたことによる効果であるものと推測された。

20

【0152】

＜実施例5：各種ツールにおける評価＞

（多結晶ダイヤモンドの作製）

実施例1と同じ方法により、後述する各種ツールにおける評価で用いる多結晶ダイヤモンド（B-NPD-V～IX）を製造し、かつ従来公知の方法によりホウ素が非孤立置換型（侵入型）で添加された多結晶ダイヤモンド（NPD-I～III）を製造した。ダイヤモンド単相を基本組成とすること、ホウ素が原子レベルで分散しかつ全体の90原子%以上が孤立置換型として存在すること、窒素、窒素化合物およびケイ素が孤立置換型または侵入型として存在すること、ならびに窒素化合物の種別を確認する方法も実施例1と同じとした。さらに、炭素、ホウ素、窒素およびケイ素、ならびに微量不純物の原子濃度を、SIMSにより実施例1と同じ条件で測定した。上記の多結晶ダイヤモンド（B-NPD-V～IX）においてSIMSによって微量不純物を検出するとB₄Cおよび遷移金属元素のいずれも認められなかった。

30

【0153】

これらの測定結果を表4に示す。さらに、これらの多結晶ダイヤモンドの結晶粒径は、X線回折装置（XRD）による（111）ピークの半値幅から、いずれも30～60 nmであることを確認した。

40

【0154】

【表 4】

多結晶ダイヤモンド (素材)種別	ホウ素 (cm ⁻³)	窒素 (cm ⁻³)	ケイ素 (cm ⁻³)
NPD-I	1×10^{14} (凝集型)	3×10^{18}	5×10^{17}
NPD-II	1×10^{18} (凝集型)	4.4×10^{16}	5×10^{17}
NPD-III	1×10^{19} (凝集型)	1×10^{20}	5×10^{18}
B-NPD-V	1×10^{17}	1×10^{17}	2×10^{15}
B-NPD-VI	1×10^{18}	3×10^{18}	2×10^{18}
B-NPD-VII	1×10^{19}	1×10^{17}	5×10^{16}
B-NPD-VIII	1×10^{20}	3×10^{18}	1×10^{18}
B-NPD-IX	1×10^{21}	1×10^{18}	2×10^{20}

【0155】

(スクライブツールの作製と評価)

NPD-I および B-NPD-VI を用いて、先端が 4 ポイント (四角形平面状) のスクライブツールをそれぞれ作製した。これらのスクライブツールを用いて、サファイア基板に負荷 20 gf で長さ 50 mm のスクライブ溝を 200 本形成した。その後、そのスクライブツールの先端部分の摩耗量を、電子顕微鏡により観察した。その結果、B-NPD-VI を用いたスクライブツールの摩耗量は、NPD-I と比べて 0.1 倍と極めて少なかった。NPD-I および B-NPD-VI を用いてそれぞれ作製したスクライブホイールについても同様の効果が確認された。

【0156】

(ドレッサーの作製と評価)

NPD-I および B-NPD-VI を用いて、先端がシングルポイント (円錐状) のドレッサーを作製した。これらのドレッサーを、WA (ホワイトアルミナ) 砥石を用い、砥石の周速が 30 m/sec であり、切り込み量が 0.05 mm であり、湿式である条件で摩耗させた。その後、そのドレッサーの摩耗量を、高さゲージ計により測定した。その結果、B-NPD-VI を用いたドレッサーの摩耗量は、NPD-I を用いたものに比べて 0.1 倍と極めて少なかった。

【0157】

(微小回転工具 (ミニチュアドリル) の作製と評価)

NPD-I および B-NPD-VI を用いて、直径 ϕ 1 mm、刃長 3 mm のミニチュアドリルを作製した。これらのミニチュアドリルを用いて、回転数 4000 rpm、送り 2 μ m/回の条件で、厚さ 1.0 mm の超硬合金 (WC-Co) 製板材 (組成: 12 質量 % の Co、残部の WC) に穴をあけた。これらのミニチュアドリルが摩耗または破損するまでにあけることができた穴の数 (穴あけ回数) を評価した。その結果、B-NPD-VI を用いたミニチュアドリルの穴あけ回数は、NPD-I を用いたものに比べて 10 倍多かった。

【0158】

<実施例 6: 切削工具 I の評価>

実施例 6 では、実施例 1 と同じ方法を用いることにより、かさ密度が 2.0 g/cm³、ICP-MS による上述した条件での測定でホウ素濃度が 1×10^{21} cm⁻³ となった黒鉛を準備した。この黒鉛に対して等方的高圧発生装置を用いて 15 GPa および 2200 °C の条件で加圧熱処理することにより、多結晶ダイヤモンドに直接変換した。得られた多結晶ダイヤモンドの粒径は各々 10 nm ~ 100 nm であった。X 線回折パターンから、B₄C の析出などは見られなかった。SIMS による実施例 1 と同じ条件での測定から、ケイ素濃度は 1×10^{18} cm⁻³、窒素濃度は 2.5×10^{18} cm⁻³ であった。ホウ素濃度は 1×10^{21} cm⁻³ であった。

【0159】

この多結晶ダイヤモンドを用いて従来公知の方法により切削工具本体を作製した。この切削工具本体に活性ロウ材を不活性雰囲気下で接合し、多結晶ダイヤモンドの面を研磨した後、放電加工により逃げ面を切断加工してコーナーR0.4mm、逃げ角11°、すくい角0°のRバイトを付与した切削工具I（試験工具1）、逃げ面をさらに研磨により加工してコーナーR0.4mm、逃げ角11°、すくい角0°のRバイトを付与した切削工具I（試験工具2）をそれぞれ作製した。比較例として、従来のコバルト（Co）バインダーを含む焼結ダイヤモンドを用いて従来公知の方法により切削工具（比較工具A）を作製し、試験工具1と同じ放電加工により、試験工具1と同じ形状のRバイトを付与した。さらに、無添加の多結晶ダイヤモンドを用いて従来公知の方法により切削工具（比較工具B）およびIb型単結晶ダイヤモンドを用いた工具（比較工具C）をそれぞれ作製し、これらの逃げ面を試験工具2と同じ研磨により加工して試験工具2と同じ形状のRバイトを付与した。放電加工による刃先の稜線精度は、比較工具Aが、2～5μm程度であったのに対して、試験工具1が0.5μm以下と良好であった。研磨による刃先の稜線精度についても試験工具2が0.1μmと良好であった。試験工具1は、比較工具Aと同等の加工時間であった。

10

【0160】

次に、試験工具1～2、比較工具A～Cのそれぞれについて、以下の条件により旋削による断続切削評価試験を行なった。

【0161】

工具形状： コーナーR0.4mm、逃げ角11°、すくい角0°

20

被削材： 材質－アルミニウム合金 A390（形状：直径φ100×500mmU字形状4溝付）

加工方法： 円筒外周断続旋盤加工（湿式）

切削液： 水溶性エマルジョン

切削条件： 切削速度（Vc）＝800m/min、切込み（ap）＝0.2mm、送り速度（f）＝0.1mm/回転

切削距離： 10km。

【0162】

上記の断続切削評価試験を行った後に、それぞれの工具刃先を観察し、損耗状態を確認した。その結果、比較工具Aは逃げ面摩耗量が45μmと大きく刃先形状が損なわれていたのに対し、試験工具1は逃げ面摩耗量が2μmと良好であった。さらに、試験工具2は摩耗量が0.5μmであり、比較工具Bの摩耗量3.5μm、比較工具Cの摩耗量3.5μmと比較して非常に良好であった。

30

【0163】

<実施例7：切削工具IIの評価>

実施例7では、実施例1と同じ方法を用いることにより、かさ密度が2.0g/cm³、SIMSによる実施例1と同じ条件での測定でホウ素濃度が $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ となった黒鉛を準備した。この黒鉛に対して等方的高圧発生装置を用いて15GPaおよび2200℃の条件で加圧熱処理することにより、多結晶ダイヤモンドに直接変換した。得られた多結晶ダイヤモンドの粒径は各々10nm～100nmであった。X線回折パターンから、B₄Cの析出などは見られなかった。SIMSによる実施例1と同じ条件での測定から、ケイ素濃度は $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、窒素濃度は $2.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であった。ホウ素濃度は $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であった。

40

【0164】

この多結晶ダイヤモンドを用いて従来公知の方法により切削工具本体を作製した。この切削工具本体に活性ロウ材を不活性雰囲気下で接合し、多結晶ダイヤモンドの面を研磨した後、逃げ面をさらに研磨により加工してコーナーR0.4mm、逃げ角11°、すくい角0°のRバイトを付与した切削工具II（試験工具3）を作製した。比較例として、実施例6で用いたものと同じ比較工具A～Cを準備した。試験工具3の刃先の稜線精度は、0.1μm以下と良好であった。

50

【0165】

実施例7においても、試験工具3に対して実施例6と同じ条件の断続切削評価試験を行った。その結果、試験工具3の摩耗量は $0.1\ \mu\text{m}$ であり、比較工具A～Cの摩耗量と比較して非常に良好であった。

【0166】

＜実施例8：切削工具IIIの評価＞

実施例8では、実施例1と同じ方法を用いることにより、かさ密度が $1.9\ \text{g}/\text{cm}^3$ 、SIMSによる実施例1と同じ条件での測定でホウ素濃度が $1 \times 10^{21}\ \text{cm}^{-3}$ となった黒鉛を準備した。この黒鉛に対して等方的高圧発生装置を用いて $15\ \text{GPa}$ および 2200°C の条件で加圧熱処理することにより、多結晶ダイヤモンドに直接変換した。得られた多結晶ダイヤモンドの粒径は各々 $10\ \text{nm} \sim 100\ \text{nm}$ であった。ヌープ硬度は $120\ \text{GPa}$ であった。多結晶ダイヤモンドから $3\ \text{mm} \times 1\ \text{mm}$ 角の試験片を切り出し、抵抗率を上述した方法により測定したところ、 $1\ \text{m}\Omega \cdot \text{cm}$ であった。SIMSによる実施例1と同じ条件での測定から、ケイ素濃度は $1 \times 10^{18}\ \text{cm}^{-3}$ 、窒素濃度は $2.5 \times 10^{18}\ \text{cm}^{-3}$ であった。ホウ素濃度は $1 \times 10^{21}\ \text{cm}^{-3}$ であった。

【0167】

この多結晶ダイヤモンドを用いて従来公知の方法により切削工具本体を作製した。この切削工具本体に活性ロウ材を不活性雰囲気下で接合し、多結晶ダイヤモンドの面を研磨した後、放電加工で逃げ面を切断加工することにより、ねじれ形状の切れ刃2枚を持つ直径 $\phi 0.5\ \text{mm}$ のボールエンドミル（試験工具4）を作製した。比較例として、従来のコバルト（Co）バインダーを含む焼結ダイヤモンドを用い、試験工具4と同じ形状を有するボールエンドミル（比較工具A-2）を試験工具4と同じ放電加工で逃げ面を切断加工することにより作製した。さらに無添加の多結晶ダイヤモンドを用い、試験工具4と同じ形状を有するボールエンドミル（比較工具B-2）をレーザー加工により逃げ面を切断加工することにより作製し、局所的に研磨加工により刃先品位を表面粗さ $Ra\ 30\ \text{nm}$ に仕上げた。

【0168】

実施例8では、試験工具4、比較工具A-2、比較工具B-2のそれぞれについて、以下の条件により切削評価試験を行なった。

【0169】

工具形状： 直径 $\phi 0.5\ \text{mm}$ 、2枚刃、ボールエンドミル

被削材： 材質-S T A V A X超硬合金（WC-12質量%Co）

切削液： 白灯油

切削条件： 工具回転速度 $420000\ \text{rpm}$ 、切込み $a_p = 0.003\ \text{mm}$ 、送り速度 $f = 120\ \text{mm}/\text{min}$ 。

【0170】

上記の切削評価試験を行なったところ、試験工具4の工具寿命は、比較工具A-2の工具寿命の5倍、比較工具B-2の工具寿命の1.5倍であり、非常に良好であった。水溶液系の切削液でも同様な効果が得られた。

【0171】

＜実施例9：ウォータージェット用オリフィスIの評価＞

実施例9では、実施例1と同じ方法を用いることにより、かさ密度が $2.0\ \text{g}/\text{cm}^3$ 、ICP-MSによる上述した条件での測定でホウ素濃度が $1 \times 10^{19}\ \text{cm}^{-3}$ となった黒鉛を準備した。この黒鉛に対して等方的高圧発生装置を用いて $15\ \text{GPa}$ および 2200°C の条件で加圧熱処理することにより、多結晶ダイヤモンドに直接変換した。得られた多結晶ダイヤモンドの最大粒径は $100\ \text{nm}$ であった。X線回折パターンから、 B_4C の析出などは見られなかった。SIMSによる実施例1と同じ条件での測定から、ケイ素濃度は $1 \times 10^{18}\ \text{cm}^{-3}$ 、窒素濃度は $2.5 \times 10^{18}\ \text{cm}^{-3}$ であった。ホウ素濃度は $1 \times 10^{19}\ \text{cm}^{-3}$ であった。

【0172】

この多結晶ダイヤモンドを用いて従来公知の方法により直径 $\phi 300\text{ }\mu\text{m}$ のオリフィス孔を有するウォータージェット用オリフィスIを作製した。比較例として、従来公知の方法により作製した1b型SCDを用い、ウォータージェット用オリフィスIと同じオリフィス孔を有する1b型SCDウォータージェット用オリフィスを作製した。さらに従来公知の方法により作製した無添加の多結晶ダイヤモンドを用い、ウォータージェット用オリフィスIと同じオリフィス孔を有する無添加の多結晶ダイヤモンドウォータージェット用オリフィスを作製した。

【0173】

これらのウォータージェット用オリフィスを用い、従来公知の条件でオリフィス孔が直径 $\phi 350\text{ }\mu\text{m}$ に広がるまでの切断時間を測定することにより、その切断性を評価した。その結果、実施例9のウォータージェット用オリフィスIは、1b型SCDウォータージェット用オリフィスの5倍の切断時間を有していた。さらに無添加の多結晶ダイヤモンドウォータージェット用オリフィスの2倍の切断時間を有していた。

10

【0174】

＜実施例10：ウォータージェット用オリフィスIIの評価＞

実施例10では、実施例1と同じ方法を用いることにより、かさ密度が 2.0 g/cm^3 、ICP-MSによる上述した条件での測定でホウ素濃度が $1\times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ となった黒鉛を準備した。この黒鉛に対して等方的高圧発生装置を用いて 15 GPa および 2200°C の条件で加圧熱処理することにより、多結晶ダイヤモンドに直接変換した。得られた多結晶ダイヤモンドの最大粒径は 200 nm であった。X線回折パターンから、 B_4C の析出などは見られなかった。SIMSによる実施例1と同じ条件での測定から、ケイ素濃度は $1\times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ 、窒素濃度は $2.5\times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ であった。ホウ素濃度は $1\times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ であった。

20

【0175】

この多結晶ダイヤモンドを用いて従来公知の方法により短辺が $150\text{ }\mu\text{m}$ 、長辺が $300\text{ }\mu\text{m}$ の矩形ウォータージェット用オリフィスを作製した。比較例として、従来公知の方法により作製したPCDを用い、ウォータージェット用オリフィスIIと同じ形状のPCDウォータージェット用オリフィスを作製した。さらに従来公知の方法により作製した無添加の多結晶ダイヤモンドを用い、ウォータージェット用オリフィスIIと同じ形状の無添加の多結晶ダイヤモンドオリフィスを作製した。

30

【0176】

これらのウォータージェット用オリフィスを用い、従来公知の条件で長辺が $400\text{ }\mu\text{m}$ に広がるまでの切断時間を測定することにより、その切断性を評価した。その結果、実施例10のウォータージェット用オリフィスIIは、PCDウォータージェット用オリフィスの40倍の切断時間を有していた。無添加の多結晶ダイヤモンドウォータージェット用オリフィスの2倍の切断時間を有していた。

【0177】

＜実施例11：B-NPD-IIIとC-NPD-Iとの性能比較＞

本実施例では、表1に示すB-NPD-IIIとC-NPD-Iとを性能比較した。その結果、B-NPD-IIIのヌープ硬度は 110 GPa であったのに対し、C-NPD-Iは 75 GPa であった。さらに、B-NPD-IIIは、大気中で 900°C 付近まで安定であったのに対し、C-NPD-Iは 700°C 程度で酸化し、割れた。

40

【0178】

以上のように本発明の実施の形態および実施例について説明を行なったが、上述の各実施の形態および実施例の構成を適宜組み合わせることも当初から予定している。

【0179】

今回開示された実施の形態はすべての点で例示であって、制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した実施の形態ではなく特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味、および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

50

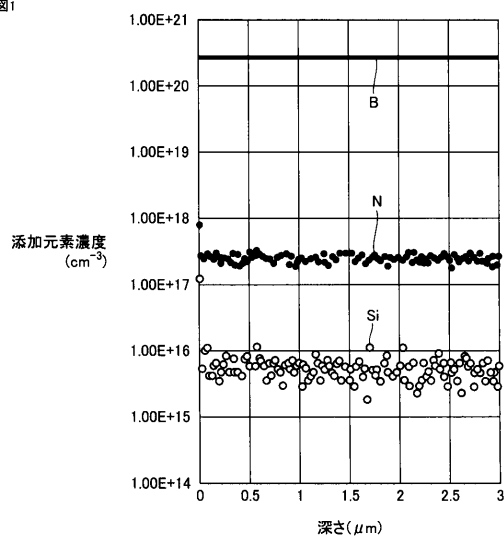
【符号の説明】

【0180】

S10 第1工程、S20 第2工程、S30 第3工程。

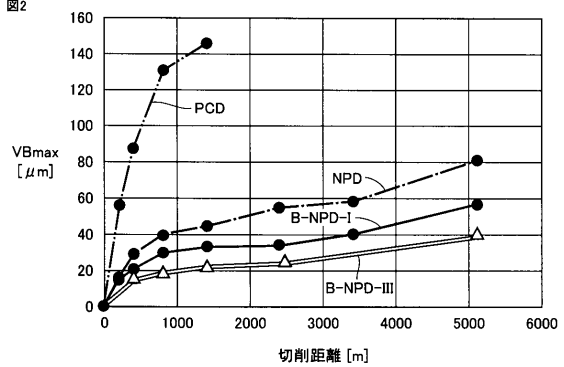
【図1】

図1



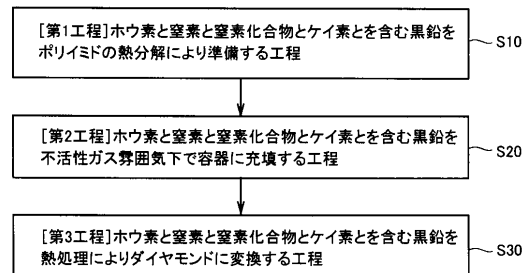
【図2】

図2



【図3】

図3



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
B 0 5 B	1/02	(2006.01)	B 0 5 B	1/02	
B 0 1 J	3/06	(2006.01)	B 0 1 J	3/06	R
H 0 1 L	21/301	(2006.01)	H 0 1 L	21/78	G

審査官 廣野 知子

- (56)参考文献 特開 2 0 1 5 - 0 3 0 6 4 6 (J P, A)
 特開 2 0 1 3 - 0 2 8 5 0 0 (J P, A)
 特表 2 0 0 8 - 5 4 3 7 1 8 (J P, A)
 国際公開第 2 0 0 4 / 1 0 4 2 7 2 (W O, A 1)
 特開 2 0 1 5 - 0 9 3 9 8 8 (J P, A)
 特開平 0 3 - 1 9 7 6 7 7 (J P, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., D B名)
- | | |
|---------|-------------------------|
| C 0 1 B | 3 2 / 0 0 - 3 2 / 9 9 1 |
| B 0 1 J | 3 / 0 0 - 3 / 0 8 |
| B 2 3 C | 1 / 0 0 - 9 / 0 0 |
| B 2 3 B | 2 7 / 0 0 - 2 9 / 3 4 |
| B 2 4 B | 5 3 / 0 0 - 5 7 / 0 4 |
| B 2 8 D | 1 / 0 0 - 7 / 0 4 |
| B 2 1 C | 1 / 0 0 - 1 9 / 0 0 |
| H 0 1 L | 2 1 / 3 0 1 |

- (54)【発明の名称】多結晶ダイヤモンドおよびその製造方法、スクライプツール、スクライプホイール、ドレッサー、回転工具、ウォータージェット用オリフィス、伸線ダイス、切削工具、電極ならびに多結晶ダイヤモンドを用いた加工方法